

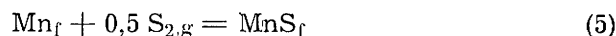
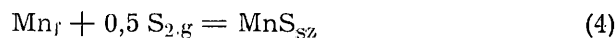
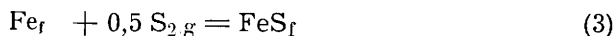
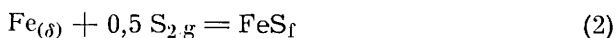
A NIKKEL HATÁSÁT FIGYELEMBE VEVŐ ACÉLKÉNTÉLENÍTÉSI KUTATÁSOK SZEMPONTJÁBÓL FONTOS FÉM-SZULFIDOK KÉPZŐDÉSI FELTÉTELEINEK TERMODINAMIKAI VIZSGÁLATA

DR. SZÜCS LÁSZLÓ

(Közlésre érkezett: 1973. január 18.)

A szakirodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a különböző szulfidképződési folyamatok lejátszódását az egyes kutatók nem egyértelműen fogalmazzák meg, és ezért következtetéseik is eltérőek a Ni kéntelenítést befolyásoló hatását illetően. Az egymással ellentétes megállapításokon túlmenően a szakirodalomban nem találhatók a nikkelszulfid vegyületek képződési reakciói normál szabadentalpia változásainak értékei az acélgyártás hőmérsékletén. Hiányoznak ezek az adatok mind az elemeiből, mind az acélban oldott komponensekből keletkező nikkelszulfidokra vonatkozóan egyaránt. Részben ezen hiányosságok pótlására, részben saját kísérleti adataink termodinamikai feldolgozásának megalapozására fogalmazzuk meg a fontosabb fém-szulfidok képződésének termodinamikai feltételeit, különös figyelemmel a nikkelszulfidokra.

Elsőnek a *kémiaiilag tiszta komponensekből* keletkező FeS, MnS és NiS képződésének termodinamikai feltételeit vizsgáljuk az alábbi reakcióegyenletek alapján:



A szulfidképződési reakciók $\Delta G^\circ = f(T)$ függvényei — a NiS kivételével — I. F. Elliott, M. Gleiser és V. Ramakrishna¹ adatai szerint a következők:

$$\Delta G_1^\circ = -27100 + 6,32 T \quad (1500-1665 \text{ K}^\circ) \quad (7)$$

$$\Delta G_2^\circ = -26700 + 6,06 T \quad (1665-1809 \text{ K}^\circ) \quad (8)$$

$$\Delta G_3^\circ = -29970 + 7,90 T \quad (1809-2000 \text{ K}^\circ) \quad (9)$$

$$\Delta G_4^\circ = -69200 + 19,18 T \quad (1516-1803 \text{ K}^\circ) \quad (10)$$

$$\Delta G_5^\circ = -63100 + 15,77 T \quad (1803-2000 \text{ K}^\circ) \quad (11)$$

A nikkell-szulfid vegyületekre a szakirodalom² nem közli a képződési reakciók normál szabadentalpia változásának hőmérséklet szerinti függvényét [$\Delta G_{\text{NiS}}^\circ = f(T)$] az acélgártás hőmérsékleteire. Csupán az alábbi nikkell-szulfid vegyületek képződésének ΔG° értékeit tünteti fel alacsonyabb hőmérsékletekre vonatkozóan.

$$\frac{1}{3} \text{Ni}_3\text{S}_{2+x(\text{sz})} + \frac{1}{6} \text{S}_{2,(\text{g})} = \text{NiS}_{\text{sz}} \quad (12)$$

$$3 \text{Ni}_{(\text{sz})} + \text{S}_{2,(\text{g})} = \text{Ni}_3\text{S}_{2-x(\text{sz})} \quad (13)$$

$$\text{NiS}_{1+x(\text{sz})} + \frac{1}{2} \text{S}_{2,(\text{g})} = \text{NiS}_{2,(\text{sz})} \quad (14)$$

$$\text{Ni}_{(\text{sz})} + \frac{1}{2} \text{S}_{2,(\text{g})} = \text{NiS}_{(\text{f})} \quad (15)$$

A fenti szulfidképződési folyamatok közül — acélgártási szempontból — a (15) reakció a legjelentősebb.

Erre a reakcióra vonatkozó ΔH° és ΔG° értékeket a 2. táblázatból vehetjük. A (15) reakció szerint a NiS képződésekor 669 K°-on α — β fázis átalakulás történik és ettől kezdve a ΔG° érték a hőmérséklettel lineárisan változik. A termodinamikai adatok 1300 K°-ig adottak. Így 669—1300 K° között megadott ΔG° értékek alapján a NiS képződési folyamat $\Delta G^\circ = f(T)$ függvénye felírható. A fenti táblázatból (2.):

$$\Delta G_{0,}^\circ, \text{K}^\circ = -22900 \text{ cal/mól}$$

$$\Delta G_{1300}^\circ, \text{K}^\circ = -14300 \text{ cal/mól}$$

Ezek segítségével a $\Delta G^\circ = f(T)$ függvény³:

$$-14300 + 1300 \cdot \Delta S^\circ = -22900 + 700 \cdot \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -\frac{8600}{600} = -14,3$$

$$\Delta H^\circ = -22900 + 700 (-14,3) = -32910 \text{ cal/mól}$$

$$\Delta G_{15}^\circ = -32910 + 14,5 \cdot T \quad (16)$$

Bár az adatok a NiS keletkezésére csak 1300 K°-ig adottak, mégis, mivel magasabb hőmérsékleten átalakulás nincs, ezért 1300 K° felett is a (16) egyenlettel számolhatunk.

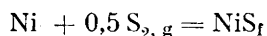
TISZTA Ni, Mn, Fe, TOVÁBBÁ NiS, MnS ÉS FeS ÁTALAKULÁSI PONTJAI

1. táblázat

	A változás módja	Ni		Mn		Fe	
		K°	H _x cal/atom	K°	H _x cal/atom	K°	H _x cal/atom
Tiszta fém	Átalakulás	—	—	990 1360 1410	$\alpha-\beta$: 535 $\beta-\gamma$: 525 $\gamma-\delta$: 1410	1184 1665	$\alpha-\gamma$: 215 $\gamma-\delta$: 270
	Olvadás	1726	4210	1516	3500	1809	3700
Fémszulfid (NiS, MnS, FeS)	Átalakulás	669	$\alpha-\beta$: 630 (mol)	—	—	411 598	$\alpha-\beta$: 570 (mol) $\beta-\gamma$: 120 (mol)
	Olvadás	1083		1803	6240 (mol)	1468	7730 (mol)

Megjegyzés: x — az átalakulás módja

A tiszta fémnikkel olvadáspontja 1726 K°, ezért az acélgyártás hőmérsékletén folyékony halmazállapotban van jelen. Így 1726 K° feletti hőmérsékleteken már folyékony halmazállapotú nikkell(II)-szulfid képződésével kell számolnunk:



Az egyenlet termodinamikai normál szabadentalpia függvényét az alábbiak szerint számítottuk:

$$\text{Ni}_{(sz)} + 0,5 \text{S}_{2, (g)} = \text{NiS}_f \quad \Delta G_{15}^{\circ} = -32910 + 14,3 T \quad (15-16)$$

$$\text{Ni}_{(sz)} = \text{Ni}_{(l)} \quad \Delta G_{17}^{\circ} = 4210 - 2,44 T \quad (17-18)$$

$$\text{Ni}_{(l)} + 0,5 \text{S}_{2, (g)} = \text{NiS}_{(l)} \quad \Delta G_6^{\circ} = \Delta G_{15}^{\circ} - \Delta G_{17}^{\circ}$$

$$\Delta G_6^{\circ} = -37120 + 16,74 T \quad (19)$$

A számítás ΔG_{17}° függvényét az 1. táblázat adatai segítségével határoztuk meg a következő általános összefüggés alapján:

$$\Delta G_T^{\circ} = H_{oh}^{\text{Mc}} - \frac{H_{oh}^{\text{Mc}}}{T_{op}} T \quad (20)$$

$$\Delta G_{17}^{\circ} = 4210 - \frac{4210}{1726} T$$

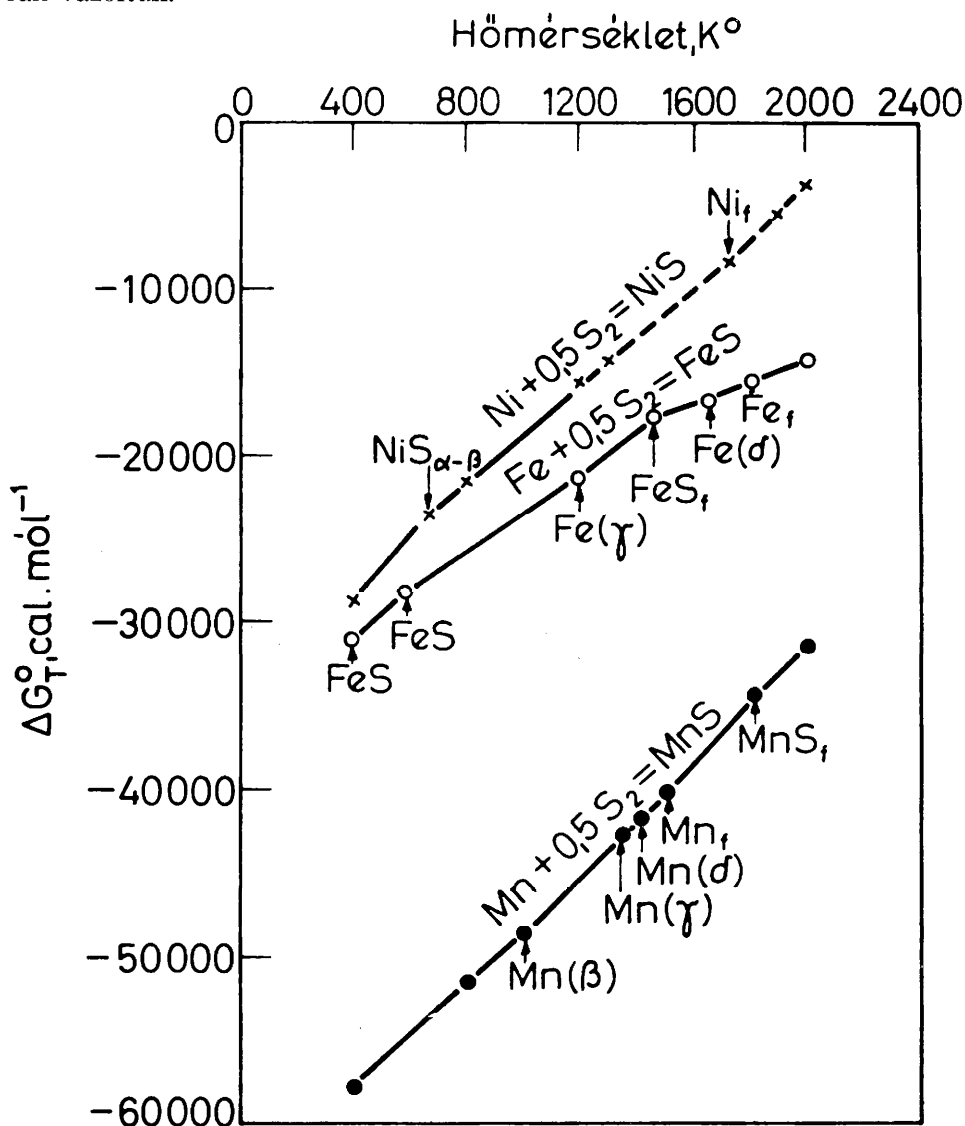
$$\Delta G_{17}^{\circ} = 4210 - 2,44 T \quad (18)$$

A TISZTA KOMPONENSEKBŐL KÉPZŐDŐ NIKKEL(II)-SZULFID REAKCIÓJÁNAK NORMÁL SZABADENTALPIA VÁLTOZÁSA

2. táblázat

K°	Változás	$\Delta G_{\text{NiS}}^{\circ}$
400		—28600
669		—23400
669	$\alpha-\beta$	—23400
800		—21200
1200		—15500
1300		—14300
1400		—13684
1500		—12010
1600		—10336
1726	Ni-olvadás	—8227
1726		—8227
1900		—5314
2000		—3640

A 2. táblázatban összefoglaltuk a NiS képződési normál szabadentalpia változás értékeit. A 400—1300 K° hőmérsékletközbe eső adagokat a ² irodalom táblázatából vettük. Az 1300...2000 K° intervallumba eső értékeket a (19) egyenlet segítségével határoztuk meg (a szaggatott vonal alatti értékek). A kapott értékeket a hőmérséklet függvényében az 1. ábrán vázoltuk.



1. ábra

A tiszta fázisból keletkező szulfidok normál szabadentalpia változása a hőmérséklet függvényében

Amint látható, a ΔG_{NiS} értékei nem teljesen lineárisan változnak a hőmérséklettel, mivel a vizsgált hőmérsékleti intervallumba esik a NiS $\alpha\text{--}\beta$ átalakulás (669 K°), valamint a tiszta fémnikkel olvadáspontja (1726 K°) is.

A mangán(II)- és vas(II)-szulfidok tiszta komponensekből történő képződését az (1)...(5) reakcióegyenletekkel, míg a képződési normál szabadentalpia változás értékeit a (7)...(11) egyenletekkel számítottuk.

J. Elliott által közölt táblázatokban² a függvények növekvő hőmérsékletre kiszámított értékei a bekövetkező változásokkal együtt adóttak. Ezek figyelembevételével a tiszta komponensekből keletkező NiS, valamint az MnS és FeS normál szabadentalpia hőmérséklet szerinti változásának részben számított, részben szakirodalomból átvett értékeit a már említett 1. ábrán mutatjuk be, melyből az alábbi következtetések vonhatók le:

- a) Mindhárom szulfidnak tiszta komponensekből való képződésének termodinamikai feltételei ($\Delta G^\circ < 0$) az acélgyártás hőmérsékletén adóttak;
- b) A hőmérséklet növekedésével mindhárom szulfid képződésének lehetősége csökken, mivel képződési normál szabadentalpia változásuk negatívítása csökken;
- c) Az acélgyártás hőmérsékletén tiszta komponenseiből képződő három szulfid közül legkevésbé a NiS-nek adóttak a képződési lehetőségei.

A következőkben az *acélban oldott komponensekből* — [Fe], [Mn], [Ni] és [S] — keletkező fémszulfidok képződési feltételeit vizsgáljuk a szakirodalmi adatok és az alábbi reakcióegyenlet felhasználásával:



Ismert ugyanis az a metallurgiai megállapítás, hogy a folyékony acélban a kén nemcsak FeS, hanem az acélban oldott egyéb elemekkel vegyülve, más fémszulfid alakjában is jelen lehet, pl. MnS alakban. A keletkező fémszulfidoknak az acélban oldott állapotban történő képződését leíró



reakciót azonban nem választhattuk minden esetben egymással összehasonlítható alapfolyamatként, mert egyrészt a vizsgált szulfidok (FeS, MnS, NiS) acélfürdőben való oldódásának mértéke nagyon különböző, másrészt, mint pl. a NiS esetében, ismeretlen. A FeS nagymértékben, a MnS gyakorlatilag kevésbé és a NiS — ha keletkezik is — valószínűleg nagyon rosszul vagy egyáltalán nem oldódik az acélfürdőben. Ezért el kellett tekintenünk a (22) reakció szerinti általános formában jelzett szulfidképződési és acélban való oldódási folyamatnak termodinamikai alapon történő összehasonlításától.

Az acélfürdőben oldott komponensekből keletkező fémszulfidok képződése termodinamikai feltételeinek számításához szükséges adatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

A SZÁMÍTÁSOKHOZ ALKALMAZOTT REAKCIÓEGYENLETEK
NORMÁL SZABADENTALPIA VÁLTOZÁSAI

3. táblázat

Reakció- szám	Reakció	Normál szabadentalpia változása, G°	K°	Irodalom
23	$0,5 S_{2,(g)} = [S]$	$-31520 + 5,27 T$	—	[1]
24	$Ni_{(f)} = [Ni]$	$-5000 - 7,42 T$	1726—2000	[1]
19	$Ni_{(f)} + 0,5 S_{2,(g)} = NiS_{(f)}$	$-37120 + 16,74 T$	1726—2000	—
25	$Mn_{(f)} = [Mn]$	$-9110 - 9,11 T$	1516—2000	[1]
26	$0,5 S_{2,(g)} + Fe_{(f)} = [FeS]$	$-28180 + 1,44 T$	1809—2000	[4]
3	$0,5 S_{2,(g)} + Fe_{(f)} = FeS_{(f)}$	$-29970 + 7,90 T$	1809—2000	[1]
27	$FeS_{(f)} = [FeS]$	$+1790 - 6,46 T$	1809—2000	—

Az acélban oldott komponensekből feltételezett nikkell(II)-szulfid képződésének termodinamikai feltételeit az alábbi reakcióegyenlet szerint számítjuk ki:



A (28) reakció $\Delta G^\circ = f(T)$ függvénye a szakirodalomban nem található, ezért Hess tételének alkalmazásával a 3. táblázat segítségével az alábbi módon számítottuk ki:

$$\begin{array}{ll}
 0,5 S_{2,(g)} = [S] & \Delta G_{23}^\circ = -31520 + 5,27 T \\
 Ni_{(f)} = [Ni] & \Delta G_{24}^\circ = -5000 - 7,42 T \\
 Ni_{(f)} + 0,5 S_{2,(g)} = NiS_{(f)} & \Delta G_{19}^\circ = -37120 + 16,74 T \\
 \hline
 [Ni] + [S] = NiS_{(f)} & \Delta G_{28}^\circ = \Delta G_{23}^\circ + (\Delta G_{24}^\circ - \Delta G_{21}^\circ) \\
 \hline
 & \Delta G_{28}^\circ = -600 + 18,89 T
 \end{array} \quad (29)$$

Hasonló módon számítottuk a mangán(II)-szulfid képződésének feltételeit is a:

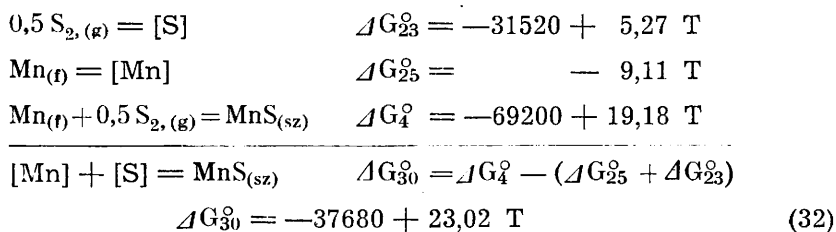


és a

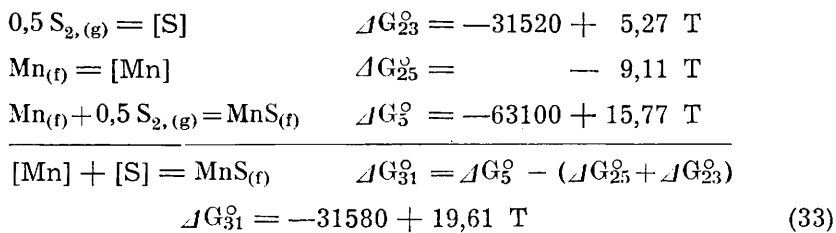


reakcióegyenletek alapján.⁵

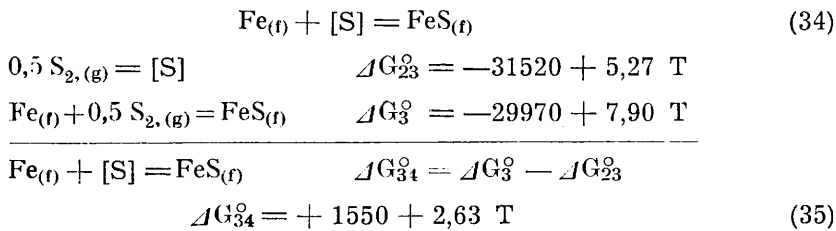
Az 1516—1803 K° hőmérsékletközben a (30) reakcióegyenlet alapján számoltunk:



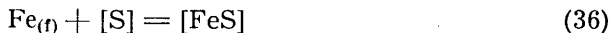
Az 1893—2000 K° hőmérsékletközben pedig a (31) reakcióegyenlet alapján számoltunk:



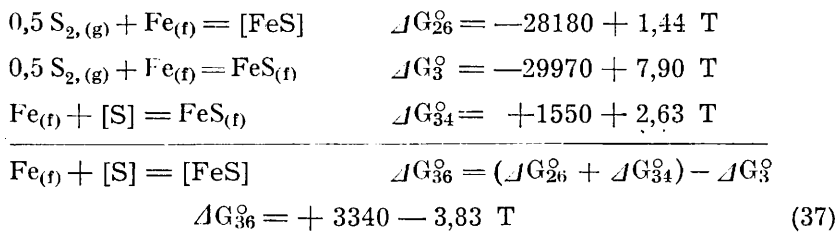
A folyékony vas(II)-szulfid esetében a képződési reakció:



Mivel a vas(II)-szulfid az acélban jól oldódik, ezért a vizsgált (34) reakcióegyenlet a következőképpen módosul:



A (36) reakcióegyenlet ΔG° függvényét az alábbiak szerint határoztuk meg:



Ismert viszont, hogy 1809 K°-nál alacsonyabb hőmérsékleten (1664—1809 K°-ig) a vas Fe(δ) formában jelen van. Ezért e hőmérsékleti tartományban az alábbi reakció írható fel:



A (38) reakcióegyenlet ΔG° függvényét az alábbi részreakciók segítségével számítottuk:

$$\begin{array}{ll} 0,5 \text{ S}_{2,(\text{g})} = [\text{S}] & \Delta G_{23}^\circ = -31520 + 5,27 \text{ T} \\ 0,5 \text{ S}_{2,(\text{g})} + \text{Fe}_{(\text{l})} = [\text{FeS}] & \Delta G_{26}^\circ = -28180 + 1,44 \text{ T} \\ 0,5 \text{ S}_{2,(\text{g})} + \text{Fe}_{(\text{l})} = \text{FeS}_{(\text{l})} & \Delta G_3^\circ = -29970 + 7,90 \text{ T} \\ 0,5 \text{ S}_{2,(\text{v})} + \text{Fe}(\delta) = \text{FeS}_{(\text{l})} & \Delta G_2^\circ = -26700 + 6,06 \text{ T} \\ \hline \text{Fe}(\delta) + [\text{S}] = [\text{FeS}] & \Delta G_{38}^\circ = (\Delta G_2^\circ + \Delta G_{26}^\circ) - (\Delta G_3^\circ + \Delta G_{23}^\circ) \\ & \Delta G_{38}^\circ = + 6610 - 5,67 \text{ T} \end{array} \quad (39)$$

Mindhárom fém-szulfidnak az acélban oldott komponenseiből történő képződése normál szabadentalpia változásának hőmérsékletfüggését leíró $\Delta G^\circ = f(T)$ függvényét is kiszámítottuk, és értékeit a 4. táblázatban foglaltuk össze.

A 4. táblázat adatait a 2. diagramban ábráztuk, amiből az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

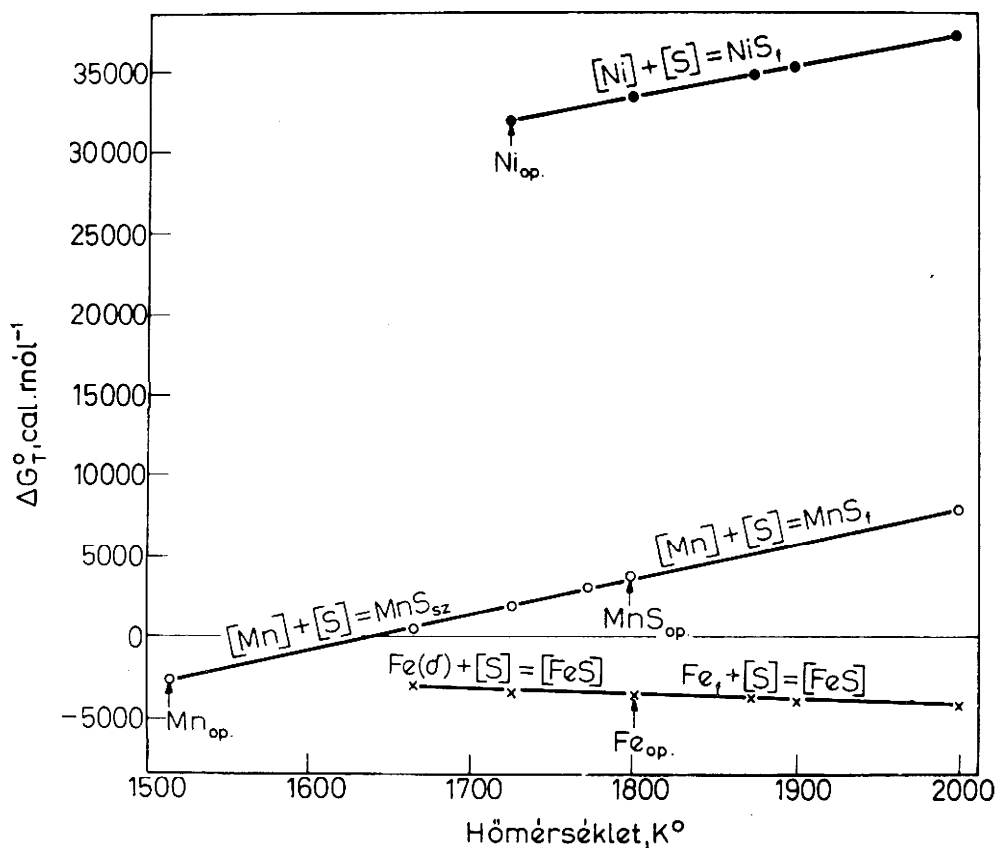
- az acélgyártás hőmérsékletén (1500—1625 C°) az acélban oldott FeS képződésének jó ($\Delta G_{\text{FeS}}^\circ < 0$), a folyékony halmazállapotú MnS_l képződésének, ill. önálló szulfid fázisként történő kiválásának igen kevés ($\Delta G_{\text{MnS}_l}^\circ$ csak 1365 C° alatt negatív), míg a nikkel(II)-szulfidnak egyáltalán nem adottak a feltételei ($\Delta G_{\text{NiS}_l}^\circ > 0$);
- a hőmérséklet növekedésével az MnS és NiS képződésének normál szabadentalpia változás értéke még pozitívabbá válik, ami még inkább csökkenti képződésük, ill. önálló szulfidfázisként történő kiválásuk lehetőségét. Kisebb hőmérsékleten (1365 C° alatt) a mangán(II)-szulfid kiválásának feltétele megvan, ami megegyezik az acélgyártás gyakorlatában tapasztaltakkal. A vas(II)-szulfid képződésére és acélban történő oldódására a hőmérséklet emelkedése fokozott hatással van;
- a három szulfid közül a legpozitívabb ΔG° értékekkel a nikkel(II)-szulfid képződési reakciója bír.

Ez az érték 5—6-szor pozitívabb, mint a hasonló körülmények között számított MnS értékei. Ezért a folyékony nikkel(II)-szulfid létrejöttének termodinamikai feltételei *nem biztosítottak* az acélgyártás hőmérsékletén.

ACÉLBAN OLDOTT KOMPONENSEKBŐL KELETKEZŐ NIKKEL(II)-,
MANGÁN- ÉS VAS(II)-SZULFIDOK KÉPZŐDÉSI NORMÁL
SZABADENTALPIÁINAK VÁLTOZÁSAI (cal. mól⁻¹)

4. táblázat

T, K°	NiS	MnS _{sz}	MnS _f	[FeS] _δ	FeS
	[Ni] + [S] = NiS	[Mn] + [S] = MnS _(sz)	[Mn] + [S] = MnS _(f)	Fe (δ) + [S] = FeS	Fe _(f) + [S] = [FeS]
	$\Delta G_{34}^{\circ} = -600 + 18,89 \text{ T}$	$\Delta G_{36}^{\circ} = 37680 + 23,02 \text{ T}$	$\Delta G_{37}^{\circ} = -31580 + 19,61 \text{ T}$	$\Delta G_{44}^{\circ} = 6610 - 5,67 \text{ T}$	$\Delta G_{42}^{\circ} = 3340 - 3,83 \text{ T}$
	1726—2000 K°	1516—1803 K°	1516—2000 K°	1665—1809 K°	1809—2000 K°
1516	—	—2781,68	—	—	—
1665	—	+ 648,30	—	—2830,55	—
1726	+32004,14	+2052,52	—	—3346,52	—
1773	+32891,97	+3134,46	—	—3442,91	—
1803	+33958,67	+3825,06	—	—3613,01	—
1809	+33572,01	—	+3894,49	—3647,03	—
1873	+34780,97	—	+5149,54	—	—3833,59
1900	+35291,00	—	+5679,00	—	—3937,00
2000	+37180,00	—	+7640,00	—	—4320,00



2. ábra

A folyékony acélban képződő szulfidok normál szabadentalpia változása a hőmérséklet függvényében

IRODALOM

- ¹ Elliott J. F.—Gleiser M.—Ramakrishna V.: Thermochemistry for Steelmaking, 1960. London.
- ² Elliott J. F.—Gleiser M.: Thermochemistry for Steelmaking, 1960. London.
- ³ Simon S.: Acélgártás I. Tankönyvkiadó, Bp. 1968.
- ⁴ Simon S.: Vizsgálatok az oxigénes acélgártásban végbemenő kénoxidáció termodinamikai és reakciókinetikai törvényszerűségeinek feltárására. Doktori értekezés. Miskolc, 1965.
- ⁵ Szűcs László: Az Egri Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei 1969. VII. p. 297—303.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ
СЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛОВ ВАЖНЫХ ПРИ ОБЕССЕРИВАНИИ
СТАЛИ С УЧЁТОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИКЕЛЯ**

Д-р Ласло Сюч

В таблицах специальной литературы есть не все значения ΔG° реакции сернистых металлов, которые важны с точки зрения исследования обессеривания стали. Данные — относящиеся к сульфиду возникающему либо из своих элементов, либо из компонентов растворённых в стали-отсутствуют. Особенно чувствуется отсутствие данных в отношении Ni (II) сульфида.

Автор в настоящей статье хочет пополнить эти недостатки при помощи отчасти данных специальной литературы, отчасти путём своих подсчётов.

На основе получаемых образований делает термодинамический конечный вывод: из Fe, Mn и Ni-сульфидов владеет самым позитивным значением ΔG° возникновение Ni (II)-сульфида. Поэтому термодинамические условия этого соединения не обеспечены при температуре производства стали.

**A THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CONDITIONS OF METAL
SULPHIDE FORMATION WITH SPECIAL REGARD TO THE RESEARCH WORK
IN THE FIELD OF STEEL DESULPHURIZATION UNDER THE EFFECT
OF NICKEL**

by Dr. László Szűcs

In the tabulations of special literature on the subject part of the values of metal sulphide reactions ΔG° , which are relevant in research work in the field of thermodynamic processes of steel desulphurization, cannot be found. Data and estimates on this problem are scanty regarding both sulphides formed from their elements, and sulphides formed by dissolving the components of steel. This scantiness of estimates especially makes itself felt in the case of Ni(II)-sulphide.

The author of this paper has set the task of patching the gap in the estimates pertaining to the above problem, relying partly on his own estimates, partly on the estimates found in the special literature on the matter.

On the basis of estimates at his disposal the author has come to the conclusion that among sulphides Fe-, Mn-, and Ni(II) the latter has the highest positive value, viz. ΔG° . For that reason the thermodynamic conditions of the compound under discussion are not insured at the temperature of steel production.